

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ФЕРРИКОРОНАДИТЕ $\text{Pb}[\text{Mn}^{4+}_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА, XANES- И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Аксенов С.М.^{1,2}, Чуканов Н.В.³, Гёттлихер Й.⁴, Русаков В.С.⁵, Расцветаева Р.К.¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, aks.crys@gmail.com

²Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва

³Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

⁴Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

⁵Московский государственный университет, г. Москва

Надгруппа голландита включает в себя так называемые «туннельные» оксиды с общей формулой $(A^+, A^{2+})(M^{4+}, M^{3+})_8\text{O}_{16}$, где $A^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+$; $A^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $M^{4+} = \text{Mn}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$; $M^{3+} = \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Al}^{3+}$. Название «туннельные» дано благодаря наличию в структуре голландита широких каналов, которые образованы MO_6 -октаэдрами и заполнены A -катионами (в исключительных случаях – молекулами воды). В соответствии с современной номенклатурой [Biagioni et.al., 2013], каждая комбинация преобладающих A -, M^{4+} -, а также низковалентных M^{3+} -катионов соответствует собственному минеральному виду. При этом в зависимости от сорта четырехзарядного катиона надгруппа голландита подразделяется на группу коронадита ($M^{4+} = \text{Mn}^{4+}$) и группу прайдерита ($M^{4+} = \text{Ti}^{4+}$).

Новый минерал группы коронадита, феррикоронадит [Chukanov et.al., 2016], с идеализированной формулой $\text{Pb}[\text{Mn}^{4+}_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$ найден в зоне орогенеза «смешанной серии» метаморфического комплекса, располагающегося в Пелагонийском массиве недалеко от деревни Нежилово (Македония). Специфическими особенностями этой зоны является высокая концентрация халькофильных элементов (S, As, Sb, Zn, Pb), которые представлены в виде оксидов и оксосолей, в то время как сульфиды и сульфосоли представлены в основном в виде аксессуарных минералов [Chukanov et.al., 2015]. Образцы феррикоронадита найдены в ассоциации с цинковой шпинелью, а также франклинитом (реликт раннего парагенезиса), ганитом, кварцем, рёмеритом, альмейдаитом и Fe^{3+} -аналогом цинкохёгбомита.

Химический состав определен с помощью электронного микроскопа Tescan VEGA-II XMU, оснащенного Oxford INCA Wave 700 спектрометром. Эмпирическая формула феррикоронадита (с учетом данных мессбауэровской и XANES-спектроскопии), рассчитанная на 8 катионов ($\text{Mn} + \text{Fe} + \text{Ti} + \text{Al} + \text{Zn}$), имеет вид: $\text{Pb}_{1.03}\text{Ba}_{0.32}(\text{Mn}^{4+}_{4.85}\text{Fe}^{3+}_{1.35}\text{Mn}^{3+}_{1.18}\text{Ti}_{0.49}\text{Al}_{0.09}\text{Zn}_{0.04})_{8.00}\text{O}_{16}$;

соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ определено исходя из условия электронейтральности формулы.

Валентность железа в феррикоронадите установлена по данным мессбауэровской спектроскопии. Образец порошка минерала изучен при комнатной температуре с помощью мессбауэровского спектрометра MC1104 Ем, работающего в режиме постоянных ускорений и измерения треугольной формы временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовался метод модельной расшифровки, реализованный в программе SpectrRelax [Matsnev, Rusakov, 2012]. Мессбауэровский спектр феррикоронадита представлен асимметричным квадрупольным дублетом, характеризующимся изомерным сдвигом $\delta_{\text{cp}} = 0.366(2)$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta_{\text{cp}} = 0.564(5)$ мм/с, соответствующим Fe^{3+} (Рис. 1).

Степень окисления марганца в феррикоронадите установлена с помощью Mn K XANES-спектроскопии, которая была выполнена на станции SUL-X синхротрона ANKA (Karlsruhe Institute of Technology, Германия).

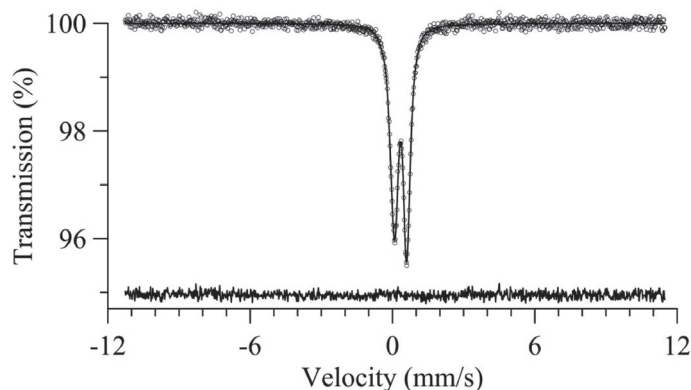


Рис. 1. Мессбауэровский спектр феррикоронадита

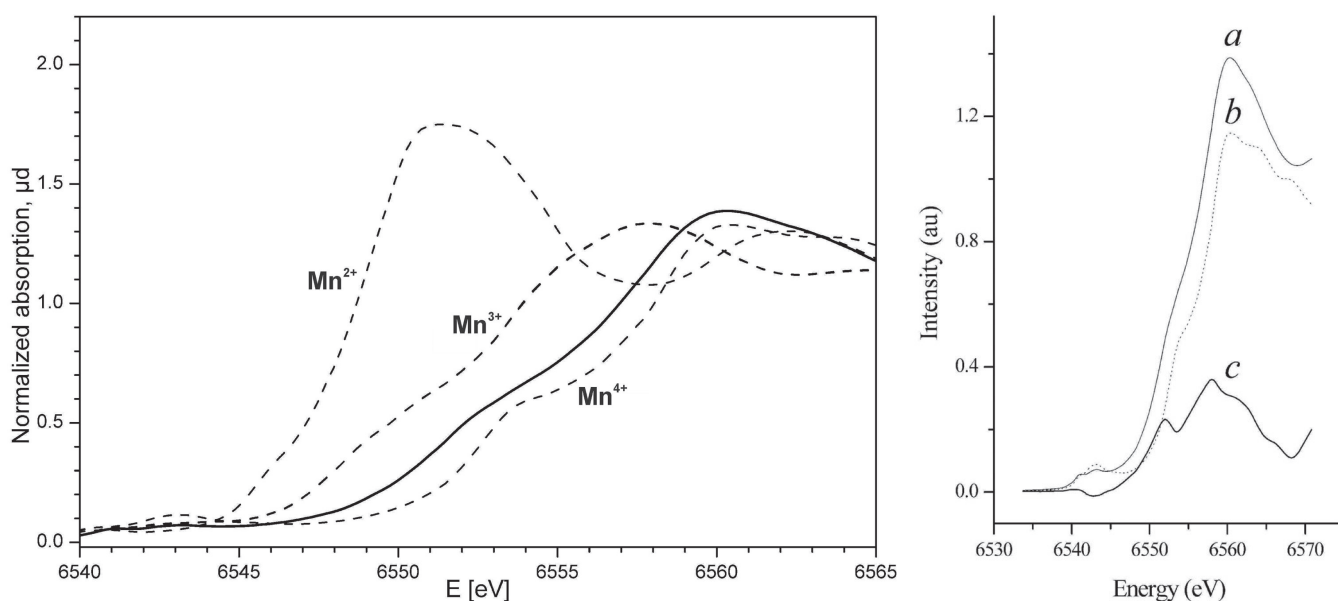


Рис. 2. Mn K XANES спектр (сплошная линия) феррикоронадита (а) и его ближняя область (б). Спектры эталонов показаны штриховой линией: родохрозита MnCO_3 (Mn^{2+}), биксбиита Mn_2O_3 (Mn^{3+}) и пиролюзита MnO_2 (Mn^{4+}).
а – спектр феррикоронадита, б – спектр пиролюзита, с – разностный спектр

Параметры ускорительного кольца: энергия электронов – 2.5 ГэВ; изменение тока пучка – 150–90 мА. Спектр получен в интервале значений энергий 6419–6920 эВ (Рис 2а). Ближняя низкоэнергетическая область спектра феррикоронадита близка к Mn^{4+} -эталоны (пиролюзит), но при этом характеризуется сильным поглощением в диапазоне 6549–6559 эВ, что соответствует марганцу в степени окисления 3+. К настоящему времени установлено, что в минералах надгруппы голландита, восстановленная форма марганца представлена катионом Mn^{3+} [Biagioni et.al., 2013; Post, Bish, 1989; Meisser et al., 1999; Pasero, 2005], однако, присутствие слабого пика

при 6552 эВ на разностном спектре «феррикоронадит “минус” пиролюзит» (Рис. 2б) не исключает присутствия следового количества Mn^{2+} -катиона.

Рентгеноструктурное исследование феррикоронадита выполнено при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker Smart Apex II. Параметры тетрагональной ячейки: $a = 9.9043(7) \text{ \AA}$, $c = 2.8986(9) \text{ \AA}$; $V = 284.34 \text{ \AA}^3$; пространственная группа $I4/m$. Кристаллическая структура феррикоронадита уточнена до итогового $R_1 = 2.60$ в анизотропном приближении с использованием $242 I > 2\sigma(I)$. Следует отметить, что симметрия идеальных «туннельных»

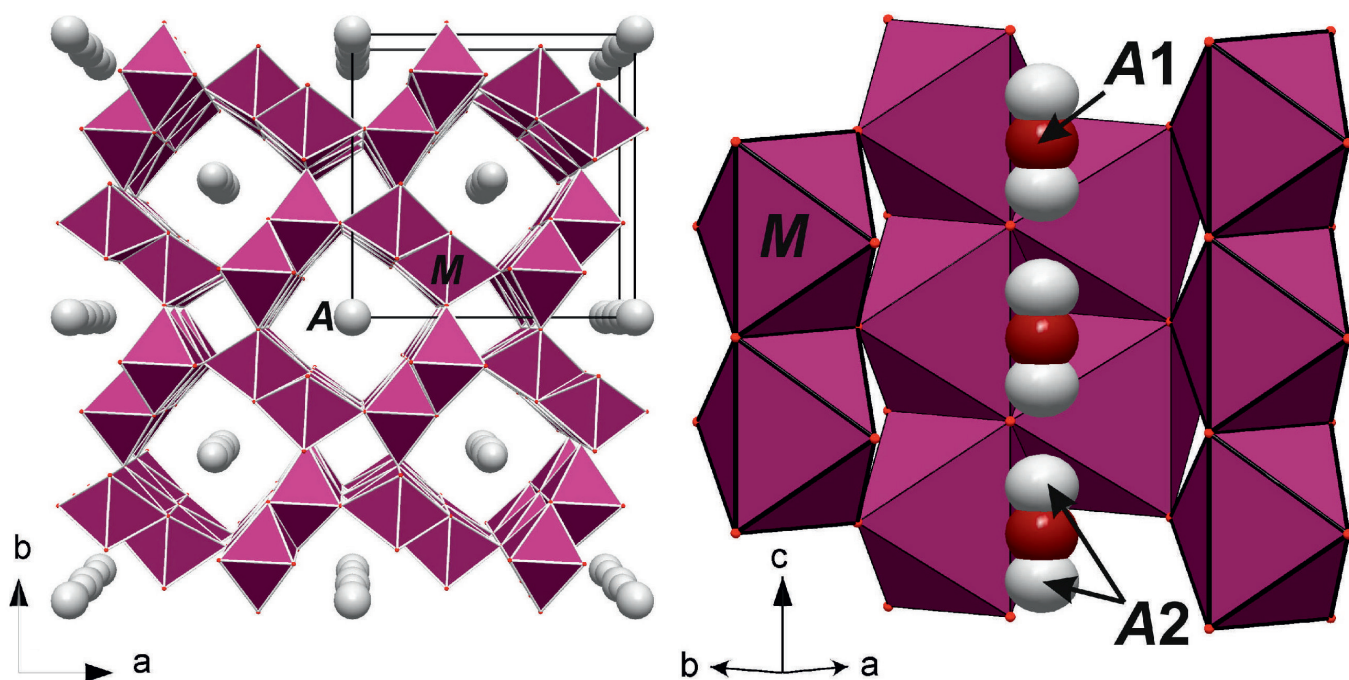


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры феррикоронадита (а) и особенности расщепления А-позиции в каналах (б)

оксидов со структурным типом голландита тетрагональная, однако искажение каркаса, а также различные способы упорядочения внекаркасных катионов, приводят к понижению симметрии от тетрагональной до моноклинной (пр. гр. $I2/m$, $P2_1/n$, $P2/m$). Более того, закономерность в распределении крупных катионов вдоль туннеля также создает предпосылки к образованию сверхструктур, а также соразмерно/несоразмерно модулированных фаз [Biagioni et.al., 2013; Bolotina, 1992].

Кристаллическая структура феррикоронадита близка к таковой в других тетрагональных представителях семейства коронадита (Рис. 3а) [Biagioni et.al., 2013], а итоговая кристаллохимическая формула имеет вид ($Z = 1$): $^{A1}(\text{Ba}_{0.32}\text{Pb}_{0.13})^{A2}\text{Pb}_{0.90}^M(\text{Mn}^{4+}_{4.85}\text{Fe}^{3+}_{1.35}\text{Mn}^{3+}_{1.18}\text{Ti}_{0.49}\text{Al}_{0.09}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_{16}$. Основу структуры составляют двухрядные ленты из реберносвязанных MO_6 -октаэдров, идущие вдоль оси c . Соседние ленты объединяются через общие вершины, формируя каркас, характеризующийся наличием широких 2×2 «туннелей» [Pasero, 2005] (каналов со стенками шириной в два октаэдра) с эффективным диаметром $\sim 3.3 \times 3.3 \text{ \AA}$ [McCusker et.al., 2003].

В структуре феррикоронадита присутствует только одна независимая M -позиция ($\langle M-O \rangle = 1.933 \text{ \AA}$), которая преимущественно заселена Mn^{4+} с примесью Fe^{3+} , Mn^{3+} и Ti . Анализ геометрических характеристик MO_6 -октаэдра (значительное искажение октаэдра – дисторсия $\Delta_{\text{окт}}^{(M)} = 0.25$, а также среднеквадратичное удлинение $-\lambda_{\text{окт}}^{(M)} = 1.01$), подтверждает смешанное заселение позиции разновалентными катионами.

«Туннельные» катионы. В кристаллической структуре феррикоронадита A -позиция расщеплена на две $A1$ - и $A2$ -подпозиции с расстоянием $A1-A2$, равным 0.70 \AA (Рис. 3б). $A1$ -подпозиция, располагающаяся в центре крупного 12-вершинника со средним расстоянием $\langle A1-O \rangle$, равным 3.044 \AA , преимущественно заселена барием с небольшой примесью свинца. $A2$ -подпозиция также располагается в крупном 12-вершиннике ($\langle A2-O \rangle = 3.111 \text{ \AA}$) и заселена только атомами свинца, однако она смещена из центра полиэдра, что свидетельствует о стереоактивности неподеленной $6s^2$ -электронной пары Pb^{2+} -катиона.

Период элементарной ячейки $c \sim 2.90 \text{ \AA}$, идущий вдоль канала, короче, чем минимально приемлемые расстояния $\text{Ba}^{2+}-\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}^{2+}-\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^{2+}-\text{Pb}^{2+}$, соот-

ветствующие расстояниям между подпозициями $A1-A1$, $A1-A2$ и $A2-A2$, принадлежащими соседним элементарным ячейкам, что приводит к нескольким возможным вариантам упорядочения A -катионов в структуре феррикоронадита [Chukanov et.al., 2016]. Тем не менее на картах сечений обратного пространства «сверхструктурные» или сателлитные рефлексы не наблюдаются.

Как уже было отмечено выше, установлено, что восстановленная форма марганца в минералах надгруппы гадолинита представлена Mn^{3+} , а не Mn^{2+} . Кроме того, присутствие Fe^{2+} в качестве основного компенсирующего заряд катиона также вызывает сомнения. В соответствии с данными мессбауэровской спектроскопии все железо в структуре феррикоронадита имеет степень окисления $3+$. Исследования методами мессбауэровской спектроскопии трех синтетических фаз состава $\text{K}_2(\text{Ti}_6\text{Fe}_2)\text{O}_{16}$, $\text{Ba}(\text{Ti}_6\text{Fe}_2)\text{O}_{16}$ и $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}_6\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16}:\text{Fe}$ со структурным типом голландита, а также природного прайдерита, показало, что все железо в этих образцах также имеет степень окисления $3+$ [McCammon et.al., 1999; Yin et.al., 2015].

ЛИТЕРАТУРА

1. Biagioni C, Capalbo C, Pasero M. // Eur. J. Mineral. 2013. V. 25. P. 85.
2. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Jancev S. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2016. V. 43. P. 503.
3. Chukanov N.V., Jancev S., Pekov I.V. // Maced. J. Chem. Chem. Eng. 2015. V. 34(1). P. 115.
4. Matsnev M.E., Rusakov V.S. In: Mössbauer spectroscopy in materials science: proceedings of the AIP conference. V. 1489. P. 178.
5. Post J.E., Bish D.L. // Am. Mineral. 1989. V. 74. P. 913.
6. Meisser N., Perseil E.-A., Brugger J., Chiappero P.-J. // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 673.
7. Pasero M. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 291.
8. Bolotina N., Dmitrieva M.T., Rastsvetaeva R.K. // Sov. Phys. Crystallogr. 1992. V. 37. P. 311.
9. McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 58. P. 3.
10. McCammon C., Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R. // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 991.
11. Yin H., Dai X., Zhu M. et al. // J. Hasard. Mater. 2015. V. 296. P. 221.